



TITLE:

# 有機微粉末結晶のab initio結晶構造解析

AUTHOR(S):

津江, 広人

---

CITATION:

津江, 広人. 有機微粉末結晶のab initio結晶構造解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2016, 2015: 58-58

ISSUE DATE:

2016-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/214358>

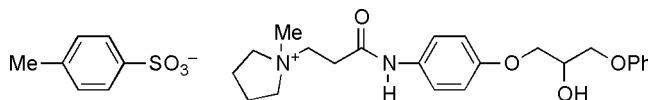
RIGHT:

有機微粉末結晶の *ab initio* 結晶構造解析  
Ab initio crystallography of organic crystalline powder

京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 分子・生命環境論講座  
津江 広人

研究成果概要

すべての生物は、外来分子のキラリティーに対して敏感に反応することから、純鏡像体に対する需要が高まっている。既知の結晶性のラセミ体のうち、ラセミ混合物として存在するものは全体の 10% 未満であり、残り 90% 以上はラセミ化合物として存在する。前者については、優先晶出法を用いて光学分割が可能である一方、後者については、単純な再結晶による光学分割は原理的に不可能と考えられてきた。近年見出された優先富化現象は、ラセミ化合物の光学分割を可能とする新規光学分割法であることから、そのメカニズムを解明することは大変に重要である。結晶構造は、そのメカニズムの解明に向けて重要な知見を与えることが期待されるが、優先富化現象を示す PyrTMe-OPh のラセミ体を再結晶すると、得られるのは微粉末結晶である。そこで本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムの計算化学アプリケーション Materials Studio を用いて、PyrTMe-OPh の放射光粉末 X 線回折データから結晶構造の解析を行った。



PyrTMe-OPh

結晶中において PyrTMe-OPh は、分子間水素結合により二種類のヘテロキラルな二量体を形成し、これらが別の分子間水素結合によって *a* 軸に沿った一次元鎖構造を形成していた。さらに一次元鎖同士が  $\pi/\pi$  相互作用により、二次元シート構造を構築していた。グラフセット法を用いて、この結晶構造をより詳細に解析したところ、二種類のヘテロキラルな二量体は、 $R_4^4(28)$ と  $R_4^4(16)$ として記述される水素結合により形成されていた。また、一次元鎖は、これらの二つの水素結合が交互に繰り返すことによって形成されていることが分かった。この水素結合様式は、 $\beta_1$  形結晶である PyrIMe-OPh（スルホナートイオンのパラ位がヨウ素の類縁体）と似ていたが、新たな様式のものであった。すなわち、PyrTMe-OPh は、溶液中でのホモキラルな会合構造を反映した  $\gamma$  形の結晶構造から上記の新規結晶構造への多形転移により、優先富化現象を発現していることが明らかとなった。

発表論文(謝辞なし)

Iwama, S.; Takahashi, H.; Tsue, H.; Tamura, R. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3052–3062.